

(6)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284918

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08J 9/26
B01D 71/26
B29C 55/02
C08L 23/00
H01M 2/16
H01M 10/40
// B29K 23:00
B29K105:04
B29L 7:00
B29L 31:14
B29L 31:34

(21)Application number : 2001-086097

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 23.03.2001

(72)Inventor : TAKITA KOTARO
KOBAYASHI SHIGEAKI
YAMADA KAZUHIRO
KAIMAI NORIMITSU
KONO KOICHI

(54) POLYOLEFIN MICROPOROUS FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin microporous film having excellent balance among air permeability, porosity, pore diameter, bubble point value, mechanical strength, dimensional stability, shutdown characteristics and melt down characteristics, a method for producing the polyolefin microporous film and use thereof.

SOLUTION: This method for producing the polyolefin microporous film comprises using a polyolefin having 21-60 wt.% fraction (a) of $\geq 1 \times 10^6$ weight-average molecular weight, 40-79 wt.% sum total of a fraction (b) of $\geq 1 \times 10^4$ and $< 1 \times 10^6$ weight-average molecular weight and a fraction (c) of $< 1 \times 10^4$ weight-average molecular weight and ≤ 30 wt.% of the fraction (c) and 7-50 of ratio Mw/Mn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284918

(P2002-284918A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
C 0 8 J 9/26	C E S	C 0 8 J 9/26	C E S 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/26		B 0 1 D 71/26	4 F 0 7 4
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 2 1 0
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-86097(P2001-86097)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72) 発明者 滝田 耕太郎

神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24

(72) 発明者 小林 茂明

神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342

(72) 発明者 山田 一博

神奈川県横浜市港北区下田町5-8-424

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途

(57) 【要約】

【課題】 透気度、空孔率、孔径、バブルポイント値、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21~60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40~79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つMw/Mnが7~50であるポリオレフィンを用いる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つ重量平均分子量/数平均分子量が7～50であるポリオレフィンからなるポリオレフィン微多孔膜であって、バブルポイント値が980kPaを超えることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つ重量平均分子量/数平均分子量が7～50であるポリオレフィンと、溶剤とからなる溶液を溶融混練して押出し、冷却して得られたゲル状成形物を延伸後及び/又は延伸前に溶剤除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレーター。

【請求項4】 請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

【請求項5】 請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関し、特に透気度、空孔率、孔径、バブルポイント値、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法並びに用途に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜及び精密濾過膜等の各種用途に用いられている。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっている。そのため優れた透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。

【0003】電池特性については低温域での放電特性改善、高出力化等が望まれており、そのためセパレーターには高透過性が求められる。また電池生産性については電池の組み立て工程の効率化等が望まれ、電池安全性については電極上に混入した不純物の圧迫によって発生する電圧降下等による不良の低減化が望まれる。そのためセパレーターには高い機械的強度も求められる。従っ

て、高透過性と高機械的強度とを両立させる必要がある。そこで本発明者らは、高透過性と高機械的強度とを併せ持つポリオレフィン微多孔膜の製造方法として、超高分子量成分を含有し、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)の値が特定の範囲内にあるポリオレフィンに造核剤を配合してなる組成物を用いる方法を提案した(特開平5-222236号、特開平5-222237号及び特開平8-12799号)。

【0004】また特開平6-212006号は、高密度ポリエチレンを含み、系全体の分子量 1×10^6 以上の分率が1～20重量%、分子量 1×10^4 以下の分率が1～40重量%であるポリエチレンから構成され、気孔率、突刺強度及び薄膜性に優れたポリエチレン微多孔膜を提案している。しかし上記各種ポリエチレン微多孔膜は、平均貫通孔径が概して $0.1 \mu\text{m}$ を超えており、そのためデンドライト(針状結晶)成長に伴う微少短絡を起こす恐れがある。デンドライト成長を防止するためには、平均貫通孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるとともにバブルポイント値が優れているのが望ましい。

【0005】従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、透気度、空孔率、孔径、バブルポイント値、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つMw/Mnが7～50であるポリオレフィンを用いることにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つMw/Mnが7～50であるポリオレフィンからなり、バブルポイント値が980kPaを超えることを特徴とする。

【0008】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、これを構成するポリオレフィンは下記条件(1)～(14)を満たすのが好ましい。

(1) 分率(a)21～50重量%であり、分率(b)と分率(c)との合計は50～79重量%であり、分率(c)は0.5～20重量%である。

(2) 上記ポリオレフィンが、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンである。

(3) 上記(2)に記載の超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である。

(4) 上記(2)又は(3)に記載の超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである。

(5) 上記(2)～(4)のいずれかに記載の超高分子量ポリオレフィンが多段重合により製造されたものである。

(6) 上記(2)～(5)のいずれかに記載の超高分子量ポリオレフィンの M_w/M_n が10～40である。

(7) 上記ポリオレフィンが、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の直鎖状のポリオレフィンとの組成物である。

(8) 上記(7)に記載のポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである。

(9) 上記(7)又は(8)に記載のポリオレフィン組成物中の重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンが直鎖状のポリエチレン又はポリプロピレンである。

(10) 上記(7)～(9)のいずれかに記載のポリオレフィン組成物中の重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンが直鎖状の高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び線状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(11) 上記(7)～(10)のいずれかに記載のポリオレフィン組成物が重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の直鎖状の高密度ポリエチレンである。

(12) 上記(7)～(11)のいずれかに記載のポリオレフィン組成物の M_w/M_n が10～40である。

(13) 上記(7)～(12)のいずれかに記載のポリオレフィン組成物が、上記(11)に記載の組成物に分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体、及び分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を添加した組成物である。

(14) 上記(7)～(12)のいずれかに記載のポリオレフィン組成物が、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の直鎖状の高密度ポリエチレン及びポリプロピレンの混合物とからなる組成物である。

【0009】ポリオレフィン微多孔膜が、一層優れた物性を得るために、下記条件(15)～(17)を満たすのが好ましい。

(15) 溶剤除去は延伸後に行う。

(16) 溶剤除去後に乾燥し、得られた微多孔膜を熱処理する。

(17) 熱処理は、延伸、固定又は収縮のいずれかの中から一種選ばれた処理を行うか、又はこれらの処理を組み合わせて行う。

【0010】本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、透気度は2000秒/100cc以下であり、好ましくは1000秒/100cc以下(膜厚25 μ m換算)であ

り、平均貫通孔径は0.01～0.1 μ mであり、好ましくは0.01～0.05 μ mであり、最大孔径は0.2 μ m以下であり、好ましくは0.1 μ m以下であり、空孔率は25～90%であり、突刺強度は3000mN/25 μ m以上であり、好ましくは4900mN/25 μ m以上であり、引張破断強度は50MPa以上であり、好ましくは100MPa以上であり、引張破断伸びは50%以上であり、熱収縮率は少なくとも一方向で15%以下であり、好ましくは5%以下であり、シャットダウン温度は120～140℃であり、メルトダウン温度は150～190℃であり、バブルポイント値が980kPaを超え、好ましくは1470kPa以上である特性を満たすものである。

【0011】本発明のポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター及びフィルターとして好適に用いることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つ M_w/M_n が7～50であるポリオレフィンからなるポリオレフィン微多孔膜であって、バブルポイント値が980kPaを超えるポリオレフィン微多孔膜に関するものである。バブルポイント値は、貫通孔径の微細性を示す尺度であり、その値が980kPa以下では、電池用セパレーターとして用いた場合に、孔が大きくなり過ぎてデンドライド成長による電圧降下や自己放電が多くなる。

【0013】[1] ポリオレフィン

本発明において用いるポリオレフィンは、重量平均分子量 1×10^6 以上の分率(a)が21～60重量%、重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の分率(b)と重量平均分子量 1×10^4 未満の分率(c)との合計が40～79重量%、前記分率(c)が30重量%以下であり、且つ M_w/M_n が7～50のものである。このようなポリオレフィンを用いることにより各種物性のバランスに優れ、特にバブルポイント値に優れたポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。またこのようなポリオレフィンであれば、単独のポリオレフィンであっても、重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物(以下ポリオレフィン組成物とする)であってもよい。なお分率(a)の好ましい範囲は21～50重量%であり、分率(b)と分率(c)との合計の好ましい範囲は50～79重量%であり、分率(c)の好ましい範囲は0.5～20重量%である。

【0014】重量平均分子量 1×10^6 以上の成分を含むことにより微多孔膜の強度及びメルトダウン温度が向上する。但し分率(a)が21重量%未満では強度が十分発現しないし、60重量%を超えると成形が極めて困難となり好ましくない。また重量平均分子量 1×10^4 以上 1×10^6 未満の成分を含むことにより、延伸時に破断が起こりにくく、また得られる膜の透過性が向上する。更に重量平

均分子量 1×10^4 未満の成分を含むことによりシャットダウン温度が低下する。但し分率(c)が30重量%を超えると強度が十分発現しない。また M_w/M_n を7~50とすることにより透過性が向上する。 M_w/M_n が7未満では高倍率での延伸が難しいし、50を超えると十分な透過性を発現できない。なお、 M_w/M_n の好ましい範囲は7~30である。このようなポリオレフィンを用いることにより、透過性の高い微多孔膜の製造が可能になる。

【0015】分率(a)~(c)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定で積分曲線により求められる。また M_w/M_n は分子量分布の尺度として用いられるものであり、この値が大きいかほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち単独のポリオレフィンの場合、 M_w/M_n はその分子量分布の広がり、その値が大きいかほど分子量分布は広がっている。一方ポリオレフィン組成物の場合、 M_w/M_n が大きいかほど、配合する各ポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さい。

【0016】(1) 単独のポリオレフィン

上記ポリオレフィンとして単独のポリオレフィンを用いる場合は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを用いるのが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の超高分子量ポリオレフィンである。重量平均分子量が 5×10^5 未満では微多孔膜の強度及びメルトダウン温度が十分に高くならず、好適な微多孔膜を得るのは困難である。また重量平均分子量を 15×10^6 以下にすることにより、溶融押出を容易にすることができる。超高分子量ポリオレフィンとしては、超高分子量ポリエチレン又は超高分子量ポリプロピレンが好ましく、より好ましくは超高分子量ポリエチレンである。超高分子量ポリエチレンはエチレンのホモポリマーのみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体(ブロック共重合体又はランダム共重合体)であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を挙げることができる。なお当該他の α -オレフィンの共重合量は多過ぎると成形性、機械的強度及び透過性の低下を招くので20モル%以下になるように注意する必要がある。

【0017】また一般に一段重合により得られる超高分子量ポリエチレンは、その M_w/M_n が6程度であるため、多段重合により7~50の範囲になるように調整するのが好ましい。多段重合法としては、一段目で高分子量成分を重合し、次いで二段目で低分子量成分を重合する二段重合が好ましい。

【0018】例えば二段重合ポリエチレンは、チーグラーナック触媒(例えばマグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した触媒成分とトリエチルアルミニウムとからなる重合触媒等)を用いてエチレン/水素の原料ガスを

気相又は溶媒の存在下に第一段目のリアクターで所望の高分子量成分の重合を行い、次に水素濃度、温度、助触媒等の条件を変更し、第二段目のリアクターで重合度の異なる低分子量成分を重合することにより製造することができる。このような方法で重合することにより、重量平均分子量 5×10^5 以上であるとともに分率(a)~(c)が本発明の要件を満たし、且つ M_w/M_n が7~50である超高分子量ポリエチレンを得ることができる。

【0019】(2) ポリオレフィン組成物

上記ポリオレフィンとして、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンとの組成物を用いてもよい。組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンとしては上記(1)(1)で述べた要件を満たすものが好ましいが、その M_w/M_n は必ずしも7~50である必要はない。従って一段重合又は多段重合のいずれのものでもよい。また重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンとしては、直鎖状のポリエチレン又はポリプロピレンが好ましい。ポリエチレンとしては、直鎖状のエチレンホモポリマーが好ましく、例えば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等が挙げられ、中でも高密度ポリエチレンが好ましい。直鎖状のエチレンホモポリマーを用いることにより、機械的強度と透過性のバランスの向上に一層効果がある。なお任意成分である他の α -オレフィンを少量含有する共重合体(ブロック共重合体又はランダム共重合体)を用いてもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を挙げることができる。

【0020】ポリプロピレンとしては、直鎖状のプロピレンホモポリマーが好ましいが、その他に任意成分である他の α -オレフィンとプロピレンとのブロック共重合体又はランダム共重合体も使用することができる。他の α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を用いることができ、特にエチレンが好適である。

【0021】直鎖状ポリエチレンは異なる種類のポリエチレン同士の混合物であってもよく、また直鎖状ポリプロピレンは異なる種類のポリプロピレン同士の混合物であってもよい。また各種ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリエチレンと各種ポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリプロピレンとの混合物であってもよい。

【0022】上記ポリオレフィン組成物として最も好ましいのは、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満で直鎖状の高密度ポリエチレンとからなるポリエチレン組成

物である。ポリエチレン組成物は、二種類以上のポリエチレンをブレンドすればよい。

【0023】ポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として21重量%以上であるのが好ましく、21～50重量%であるのがより好ましい。50重量%を超えると、原料溶液の粘度が高くなり成形性が悪化する。

【0024】電池用セパレーターに用いる場合、シャットダウン温度を低下させるために、ポリエチレン組成物に、重量平均分子量が 1×10^4 以上 5×10^5 未満の他のポリオレフィンを添加するのが好ましい。例えば低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種を選ぶことができ、これらを混合して用いることもできる。LDPE及びLLDPEはホモポリマーでも、他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。当該他の α -オレフィン及び上記エチレン- α -オレフィン共重合体中の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることができる。これら α -オレフィンの共重合量が多いと、シャットダウン温度の低下効果は上がるが、成形性、機械的強度及び透過性の低下を招くため、その共重合量は30重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。またLDPE、LLDPE、及びシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体のそれぞれの添加量は突刺強度の低下を防ぐため、30重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。

【0025】電池用セパレーターに用いる場合、メルトダウン温度を向上させるために、上記ポリエチレン組成物に、ポリプロピレンを添加するのが好ましい。なおポリプロピレンとしては、ホモポリマーの他に、プロピレン以外の他の α -オレフィンとのブロック共重合体又はランダム共重合体も使用することができる。他の α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を用いることができる。その重量平均分子量は、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満であると延伸が容易になるため好ましい。これら α -オレフィンの共重合量が多いと、シャットダウン温度の低下効果は上がるが、成形性、機械的強度及び透過性の低下を招くため、その共重合量を35重量%以下にするのが好ましい。

【0026】シャットダウン温度低下用の各種ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリエチレン及びメルトダウン温度向上用の各種ポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリプロピレンを両方とも添加することも可能である。

【0027】シャットダウン温度低下用の各種ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリエチレン、メルトダウン温度向上用の各種ポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリプロピレン、又はこれらの混合物(以下、これらをまとめて「その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレン」という)の含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として3～50重量%であるのが好ましく、5～40重量%であるのがより好ましい。

【0028】上記ポリオレフィン組成物における重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の直鎖状の高密度ポリエチレン、及びその他のポリエチレン及び/又はポリプロピレンの配合割合は、分率(a)～(c)及び M_w/M_n が上述の範囲になるようにする必要がある。具体的には、ポリエチレン組成物全体を100重量%として、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の直鎖状の高密度ポリエチレン、その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレンはそれぞれ21～70重量%、10～79重量%、及び3～50重量%であるのが好ましく、21～50重量%、20～60重量%、及び3～30重量%であるのがより好ましい。その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレンが3重量%未満ではシャットダウン温度低下又はメルトダウン温度向上の効果が充分でなく、50重量%を超えると製膜性や膜の透過性及び強度が低下する。

【0029】[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法
(1) ポリオレフィン溶液の調製工程

まず上記[1]で説明したポリオレフィンに適当な溶剤を添加して溶解混練し、ポリオレフィン溶液を調製する。ポリオレフィン溶液には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0030】溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、又は沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用いることができる。溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の溶剤を用いるのが好ましい。

【0031】溶剤の粘度は25℃において30～500cStであるのが好ましく、50～200cStであるのがより好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では、不均一なダイリッブからの吐出を生じ、混練が困難であり、また500cStを超えると溶剤除去が困難になる。

【0032】溶解混練の方法は特に限定されないが、通常、押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリオレフィンの高濃度溶液を調製するのに適する。溶解温度はポリオレフィンの融点+30℃～+100℃が好ましく、通常160～230℃であるのが好ましく、170

～200℃であるのがより好ましい。ここで融点とはJIS K 7121に基づき示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う。溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。溶融混練にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0033】ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィンと溶剤との配合割合は、両者の合計を100重量%として、ポリオレフィンが5～50重量%であるのが好ましく、10～35重量%であるのがより好ましい。ポリオレフィンが5重量%未満では溶液粘度が低くなり、ゲル状成形物の自己支持性が低下し、ダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、成形が困難になる。一方50重量%を超えると、ゲル状成形物の成形性が低下する。

【0034】(2)ゲル状成形物の形成工程
溶融混練したポリオレフィン溶液を直接に又は別の押出機を介して、又は一旦冷却してペレット化した後再度押出機を介して、ダイリップから押し出す。ダイリップとしては、通常長方形の口金形状をしたシート用ダイリップを用いるが、二重円筒状の中空状ダイリップ、インフレーションダイリップ等も用いることができる。シート用ダイリップの場合、ダイリップのギャップは通常0.1～50mmであり、押し出し時には140～250℃に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2～15m/分であるのが好ましい。

【0035】このようにしてダイリップから押し出した加熱溶液を冷却することによりゲル状成形物を形成する。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きなものになるが、冷却速度が速いと密な細胞単位になる。冷却速度が50℃/分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【0036】(3)ゲル状成形物の延伸・溶剤除去工程
ゲル状成形物の延伸は、加熱後、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

【0037】延伸倍率はゲル状成形物の厚さによって異なるが、一軸延伸では2倍以上が好ましく、より好ましくは3～30倍である。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも2倍以上とし、面倍率が10倍以上が好ましく、15～400倍がより好ましい。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性及び高強度のポリオレフィン微多孔膜

が得られない。一方面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0038】延伸温度はポリオレフィンの融点+10℃以下にするのが好ましく、結晶分散温度から結晶融点未満の範囲にするのがより好ましい。延伸温度が融点+10℃を超えると樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。本発明では、延伸温度を通常100～140℃、好ましくは110～120℃とする。ここで結晶分散温度とはASTM D 4065に基づき動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う。

【0039】溶剤除去は延伸前及び／又は延伸後に行うことができるが、延伸後に行うのが好ましく、易揮発性溶剤で洗浄することにより残存溶剤を抽出除去するのが好ましい。易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル等が使用可能である。これらの溶剤は、ポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

【0040】溶剤除去には、沸点100℃以上かつ引火点0℃以上の非水系溶剤を用いることもできる。上記非水系溶剤は、難揮発性であるため環境への負荷が低く、乾燥工程において引火爆発する危険性が低いため使用上安全である。また高沸点であるため凝縮しやすく、回収が容易となり、リサイクル利用し易い。

【0041】非水系溶剤としては、残存溶剤と相溶性を有し、ポリオレフィンとは相溶性を有しないものを使用するのが好ましい。例えば沸点100℃以上かつ引火点0℃以上のパラフィン系化合物、芳香族、アルコール、エステル、エーテル、ケトン等が挙げられる。

【0042】洗浄方法は、易揮発性溶剤又は非水系溶剤に浸漬し抽出する方法、易揮発性溶剤又は非水系溶剤をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。上述の洗浄は残存溶剤が1重量%未満になるまで行う。

【0043】(4)熱処理工程

本発明においては、乾燥後に熱処理を行ってもよい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。熱処理としては、熱延伸処理、熱固定処理及び熱収縮処理のいずれも用いることができる。これらの処理はポリオレフィンの融点以下、好ましくは60℃以上融点-10℃以下で行う。

【0044】熱延伸処理は、通常用いられるテンター方式、ロール方式又は圧延方式により行い、少なくとも一方向に延伸倍率1.01～2.0倍で行うのが好ましく、1.01～1.5倍で行うのがより好ましい。

【0045】熱固定処理は、テンター方式、ロール方式

又は圧延方式により行う。また熱収縮処理は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式により行うか、膜を固定せずに熱処理することによっても行うことができる。例えばベルトコンベア若しくはフローティング等を用いて行うことができる。更に膜の巻き取りをロールを用いて行う場合には、当該ロールに熱を加えてもよい。この場合、熱収縮率を改善することができる。なお熱収縮処理は、少なくとも一方向に50%以下の範囲になるように行うのが好ましく、30%以下の範囲になるように行うのが好ましい。

【0046】なお本発明においては、上述の熱延伸処理、熱固定処理及び熱収縮処理を多数組み合わせて行ってもよい。特に熱延伸処理後に熱収縮処理を行うと、熱収縮率及び機械的強度に優れたポリオレフィン微多孔膜が得られるため好ましい。

【0047】(5) 架橋処理工程

延伸・溶剤除去により得られた膜を加熱乾燥法、風乾法等により乾燥した後、電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。電離放射は、延伸前、延伸工程中又は熱処理前後のいずれの工程でも行うことができるが、乾燥後に行うと膜物性を制御しやすいため好ましい。

【0048】電離放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線(加速電子)、中性子線、X線等が挙げられる。これらのうち、取り扱いが容易である点、及び添加剤を用いなくても効率よく架橋できる点で電子線が好ましい。また紫外線を照射してもよく、その場合は光増感剤を添加するのが好ましい。

【0049】電子線を用いる場合は、常温において加速電圧100~300kV、電子線量0.1~100Mradで照射するのが好ましい。加速電圧が100kV未満であると厚み方向の架橋度が大きく変わってしまい、300kVを超えると基材(膜)が熱で収縮してしまうため、それぞれ好ましくない。また電子線量が0.1Mrad未満であると、ポリオレフィンの架橋度及びゲル分率が低くなり、メルトダウン温度が十分高くない。一方100Mradを超えると、膜の劣化が進行し、突刺強度が大幅に低下するため用途が限られる。

【0050】(6) 親水化処理工程

得られた微多孔膜は親水化処理して用いることもできる。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。

【0051】界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤又は両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。この場合、界面活性剤を水溶液又はメタノール、エタノール若しくはイソプロピルアルコール等の低級アルコールの溶液にして、ディッピング、ドクターブレード等の方法により親水化される。

【0052】得られた親水化微多孔膜を乾燥する。この時、透過性が大きく低下しないように、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止又は延伸しながら熱処理するのが好ましい。

【0053】[3] ポリオレフィン微多孔膜

本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有する。

(1) 透気度は2000秒/100cc以下であり、好ましくは1000秒/100cc以下(膜厚25 μ m換算)である。2000秒/100ccを超えると、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用いた場合に自己放電現象を抑えきれず、インピーダンスが高くなり過ぎて電池特性が悪くなる。

(2) 平均貫通孔径は0.01~0.1 μ mであり、好ましくは0.01~0.05 μ mである。0.01 μ m未満だと透過性が著しく低下する上に電解液の浸透性が低下し、0.1 μ mを超えるとデンドライト成長を抑えられなくなり、短絡が起こり易くなる。

(3) 最大孔径は0.2 μ m以下であり、好ましくは0.1 μ m以下である。内部短絡を引き起こさないためには0.1 μ m以下であるのが好ましい。

(4) 空孔率は25~90%である。25%未満ではイオン伝導性が悪く、特に低温での電池容量、サイクル特性等の電池特性が悪くなる。90%を超えると電池安全性とインピーダンスのバランスがとれなくなる。

(5) 突刺強度は3000mN/25 μ m以上であり、好ましくは4900mN/25 μ m以上である。3000mN/25 μ m未満では、電極凹凸やバリによって生じるセパレーターの圧迫によって微小短絡が発生する。

(6) 引張破断強度は50MPa以上であり、好ましくは100MPa以上である。これにより破膜の心配がない。

(7) 引張破断伸度は50%以上である。これにより破膜の心配がない。

(8) 熱収縮率は少なくとも一方向で15%以下であり、好ましくは5%以下である。これにより電池の異常昇温時における電極の露出を抑えることができる。

(9) シャットダウン温度は120~140℃である。

(10) メルトダウン温度は150~190℃である。

(11) バブルポイント値は980kPaを超え、好ましくは1470kPa以上である。980kPa以下では、電池用セパレーターとして用いた場合に、孔が大きくなり過ぎてデンドライト成長による電圧降下や自己放電が多くなるため、電池用セパレーターとして使用できない。

【0054】ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池用セパレーターとして使用する場合は5~200 μ mにするのが好ましい。このようなポリオレフィン微多孔膜は、上記[1]で説明したポリオレフィンを用いて上記[2]で説明した製造方法により得られる。

【0055】このように本発明のポリオレフィン微多孔膜は、透気度、空孔率、孔径、バブルポイント値、機械

的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れているので、電池用セパレーターとして好適であり、その透過性を利用した各種フィルター等にも好適に使用できる。なお熱処理を行った場合には105℃・8時間処理後の熱収縮率を少なくとも一方向で15%以下に制御できる。

【0056】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0057】実施例1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 40重量%と重量平均分子量が 3.0×10^5 で直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 60重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=16.9$ 、分率(a)=23.0重量%、分率(c)=4.0重量%)に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンをポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部加えたポリエチレン組成物を得た。これを二軸押出機(φ58mm、L/D=42、強混練タイプ)に投入し、押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン(135cSt/25℃)をポンプによって注入した。流動パラフィンの添加量は、ポリエチレン組成物+流動パラフィンを100重量%として、ポリエチレン組成物が25重量%の濃度になる量とした。二軸押出機の内部を真空ポンプによって減圧状態にして空気の混入を防ぎ、200℃・200rpmで溶融混練し、ポリエチレン溶液を調製した。

【0058】得られたポリエチレン溶液を押出機の先端に設置されたTダイから二軸延伸膜が10mm程度になるように押し出し、50℃に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。得られたゲル状シートについて、バッチ延伸機を用いて112℃で5×5倍になるように二軸延伸を行い、延伸膜を得た。次に延伸成形物を塩化メチレンで洗浄して残留流動パラフィンを抽出除去した。更に得られた膜を乾燥し、123℃で熱固定し、厚さ16μmのポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0059】実施例2

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 40重量%と重量平均分子量が 3.5×10^5 で直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 60重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=27.5$ 、分率(a)=21.0重量%、分率(c)=7.5重量%)を使用し、熱固定温度を122℃とした以外は、実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0060】実施例3

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 50重量%と重量平均分子量が 3.5×10^5 の直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 50重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=28.0$ 、分率(a)=27.0重量%、分率(c)=7.0重量%)を使用し、流動パラフィンの添加量をポリエチレン組成物が20重量%の濃度になる量とし、延伸温度を114℃、熱固定温度を122℃とした以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0061】実施例4

重量平均分子量が 3.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 50重量%と重量平均分子量が 3.0×10^5 の直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 50重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=26.1$ 、分率(a)=29.0重量%、分率(c)=3.5重量%)を使用し、流動パラフィンの添加量をポリエチレン組成物が15重量%以下の濃度になる量とし、延伸温度を115℃、熱固定温度を122℃とした以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0062】実施例5

重量平均分子量が 5.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 5重量%と重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 35重量%と重量平均分子量が 3.0×10^5 の直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 60重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=21.0$ 、分率(a)=24.0重量%、分率(c)=4.0重量%)を使用し、流動パラフィンの添加量をポリエチレン組成物が20重量%の濃度になる量とし、延伸温度を115℃とした以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0063】実施例6

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 単独からなるポリオレフィン(融点137℃、結晶分散温度90℃、 $M_w/M_n=11.0$ 、分率(a)=45.0重量%、分率(c)=1.0重量%)を使用し、流動パラフィンの添加量をポリエチレン組成物が10重量%の濃度になる量とし、延伸温度を116℃とし、延伸倍率を7×7とし、熱固定温度を125℃とした以外は、実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0064】比較例1

重量平均分子量 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE) 5重量%と重量平均分子量が 3.5×10^5 で直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE) 95重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=45$ 、分率(a)=14.0重量%、分率(c)=31.0重量%)を使用し、延伸温度を117℃とし、熱固

定温度を124℃とした以外は実施例1と同様に行った。

【0065】比較例2

重量平均分子量 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UH MWPE)5重量%と重量平均分子量が 2.5×10^5 で直鎖状の高密度ポリエチレン(HDPE)95重量%とからなるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃、超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとからなるポリエチレンの $M_w/M_n=52$ 、分率(a)=12.0重量%、分率(c)=32.0重量%)を使用した以外は比較例1と同様に行った。

【0066】実施例1～6及び比較例1、2で得られたポリエチレン微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。

- ・分率(a)～(c): GPC測定の積分曲線から求めた。測定機器: WATERS社製GPC-150C、温度: 135℃、溶媒: 1,2,4-トリクロロベンゼン、濃度: 0.1wt%(インジェクション量: 500 μ l)、カラム: 昭和電工(株)製Shodex UT806 M、溶解条件: 135℃/1 h、キャリブレーションカーブ: 13種の単分散ポリスチレンの標準試料を測定し、全系についてポリエチレン換算定数(0.429)を適用し、3次で計算した。
- ・膜厚: 接触厚み計により測定した。
- ・透気度: JIS P8117に準拠して測定した。
- ・平均貫通孔径: オムニゾープ360(コールター社製)により測定した。

・最大孔径: オムニゾープ360(コールター社製)により測定した。

・空孔率: 重量法により測定した。

・突刺強度: 25 μ m厚の微多孔膜を直径1 mm(0.5mm R)の針を用いて速度2 mm/秒で突刺したときの最大荷重を測定した。

・引張破断強度: 幅10mm短冊状試験片の引張破断強度をASTM D882に準拠して測定。

・引張破断伸び: 幅10mm短冊状試験片の引張破断伸びをASTM D882に準拠して測定。

・熱収縮率: 微多孔膜を105℃で8時間暴露したときの機械方向(MD)、垂直方向(TD)の収縮率をそれぞれ測定した。

・シャットダウン温度: 所定温度に加熱することによって、透気度が10万秒/100cc以上になる温度として測定した。

・メルトダウン温度: 所定温度に加熱することによって、膜が溶融して破膜する温度として測定した。

・バブルポイント値: ASTM E-128-61に準拠してエタノール中にて測定した。なお1470kPa以上の場合は、測定不可と記載した。

各測定結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリオレフィン					
UDMPG ⁽¹⁾	分子量 (Mw)	2.0×10^6	2.0×10^6	2.5×10^6	3.0×10^6
	含有量 (wt%)	40	40	50	50
BDPE ⁽²⁾	分子量 (Mw)	3.0×10^6	3.5×10^6	3.5×10^6	3.0×10^6
	含有量 (wt%)	60	60	50	50
分率(a) ⁽³⁾	(wt%)	23.0	21.0	27.0	29.0
分率(b) + 分率(c) ⁽⁴⁾	(wt%)	77.0	79.0	73.0	71.0
分率(c) ⁽⁵⁾	(wt%)	4.0	7.5	7.0	3.5
Mw/Mn		18.9	27.5	28.0	26.1
融点	(°C)	135	135	135	135
結晶分散温度	(°C)	90	90	90	90
延伸条件					
溶液中のPO組成物濃度 ⁽⁶⁾	(wt%)	25	25	20	15
延伸温度	(°C)	112	112	114	115
延伸倍率	(MD×TD) ⁽⁷⁾	5×5	5×5	5×5	5×5
熱固定温度	(°C)	123	122	122	122
微多孔膜の物性					
膜厚	(μm)	16	16	16	16
透気度	(sec/100cc) ⁽⁸⁾	300	310	325	290
平均孔径	(μm)	0.03	0.03	0.03	0.03
最大孔径	(μm)	0.10	0.10	0.12	0.11
空隙率	(%)	40	42	44	43
突刺強度	(mN/25μm)	6700	6250	7340	6810
引張破断強度	MD(kPa)	160000	150000	195000	170000
	TD(kPa)	120000	105000	120000	120000
引張破断伸度	MD(%)	100	170	90	130
	TD(%)	230	250	185	250
熱収縮率	MD(%)	4.0	4.0	6.0	5.0
	TD(%)	2.5	3.0	4.0	3.0
シャットダウン温度	(°C)	135	135	135	135
メルトダウン温度	(°C)	165	165	165	165
バブルポイント値	(kPa)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

- 注：(1) 超高分子量ポリエチレン
 (2) 高密度ポリエチレン
 (3) Mw 1×10^6 以上
 (4) Mw 1×10^6 以上 1×10^6 未満 + Mw 1×10^4 未満
 (5) Mw 1×10^4 未満
 (6) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度
 (7) MD：機械方向、TD：垂直方向
 (8) 膜厚25μm換算

		実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
ポリオレフィン					
UDHNPPE ⁽¹⁾	分子量 (Mw)	$5.0 \times 10^4 / 2.0 \times 10^5$	2.0×10^5	2.0×10^4	2.0×10^5
	含有量 (wt%)	5/35	100	5	6
HDPE ⁽²⁾	分子量 (Mw)	3.0×10^5	—	3.0×10^5	2.5×10^5
	含有量 (wt%)	60	—	95	95
分率(a) ⁽³⁾	(wt%)	24.0	45.0	14.0	12.0
分率(b) + 分率(c) ⁽⁴⁾	(wt%)	76.0	55.0	86.0	88.0
分率(c) ⁽⁵⁾	(wt%)	4.0	1.0	31.0	32.0
Mw/Mn		21.0	11.0	45.0	52.0
融点	(°C)	135	137	135	135
結晶分散温度	(°C)	90	90	90	90
延伸条件					
溶液中のPO組成物濃度 ⁽⁶⁾	(wt%)	20	10	25	25
延伸温度	(°C)	115	116	117	117
延伸倍率	(MD×TD) ⁽⁷⁾	5×5	7×7	5×5	5×5
熱固定温度	(°C)	123	125	124	124
微多孔膜の物性					
膜厚	(μm)	16	16	25	25
透気度	(sec/100cc) ⁽⁸⁾	335	290	852	913
平均貫通孔径	(μm)	0.03	0.03	0.03	0.03
最大孔径	(μm)	0.12	0.08	0.10	0.15
空孔率	(%)	43	42	38	38
突刺強度	(mN/25μm)	6200	8500	3430	3332
引張破断強度	MD(kPa)	150000	201500	104860	102900
	TD(kPa)	105000	143500	83300	81340
引張破断伸び	MD(%)	120	110	200	185
	TD(%)	260	205	310	300
熱収縮率	MD(%)	4.0	5.0	6.0	6.0
	TD(%)	2.0	4.0	6.0	6.0
シャットダウン温度	(°C)	135	135	135	135
メルトダウン温度	(°C)	170	165	160	160
バブルポイント値	(kPa)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

注：(1) 超高分子量ポリエチレン
 (2) 高密度ポリエチレン
 (3) Mw 1×10^5 以上
 (4) Mw 1×10^4 以上 1×10^6 未満 + Mw 1×10^4 未満
 (5) Mw 1×10^4 未満
 (6) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度
 (7) MD；機械方向、TD；垂直方向
 (8) 膜厚25μm換算

【0068】表1に示すように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、透気度、空孔率、孔径及びバブルポイント値のバランスに優れている。一方比較例1及び2の微多孔膜は分率(a)、分率(c)が本発明の範囲外であり、比較例2はMw/Mnも本発明の範囲外であるため透気度、突刺強度、引張破断強度に劣っており、各種物性のバランスが悪い。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリオレ

フィン微多孔膜は、透気度、空孔率、孔径、バブルポイント値、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性及びメルトダウン特性のバランスに優れている。特にバブルポイント値が優れているため、自己放電が低減できるとともに、電池破壊試験等において短絡を起こしにくい。従って本発明のポリオレフィン微多孔膜をリチウムイオン電池用セパレーターとして用いた場合、電池特性、電池生産性及び電池安全性に優れた電池を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	特許庁(参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	Z 5 H029
// B29K 23:00		B29K 23:00	
105:04		105:04	
B29L 7:00		B29L 7:00	
31:14		31:14	
31:34		31:34	

(72)発明者 開米 教充

神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40

(72)発明者 河野 公一

埼玉県朝霞市三原3-29-10-404

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 MA22 MA24

MB03 MB16 MC22 MC22X

NA22 NA54 NA65 PB17 PC80

4F074 AA17 AA18 AA19 AA20 AA21

AA22 AA24 AA25 AA26 AB01

AD01 AH03 BA35 CA02 CA03

CA06 CB34 CB42 CC02X

CC02Z CC04Z DA10 DA24

DA43 DA49

4F210 AA03A AA05A AA06A AA49

AB06 AB19 AG01 AG03 AH03

AH33 QC05 QD02 QG01 QG12

QG18

4J002 BB03W BB03X BB03Y BB05X

BB12X EA006 FD326 GD00

GQ00 HA05

5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 CC08

EE04 HH00 HH01 HH07

5H029 AJ04 AJ12 AJ14 CJ02 CJ08

CJ12 HJ00 HJ01 HJ11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.